



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 218 359** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 F 259/08, 214/22, 214/24,**
C 08 L 27/22, C 08 K 3/10, H 01 M
10/26

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

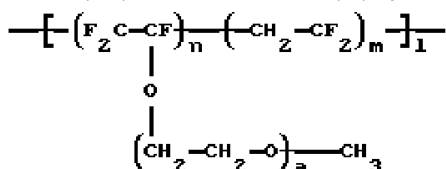
(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2002105381/04, 27.02.2002
(24) Дата начала действия патента: 27.02.2002
(46) Дата публикации: 10.12.2003
(56) Ссылки: EP 0358195 A2, 14.03.1990. SU 202515 A, 14.09.1967. FR 2619384 A, 17.02.1989.
(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Н.Г.Лебедевой

(72) Изобретатель: ЧО Миунг-донг (KR),
Каричковская Н.В. (RU), Колосницын В.С.
(RU), СЕУНГ До-янг (KR)
(73) Патентообладатель:
САМСУНГ СДИ КО., ЛТД. (KR)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) ФТОРИРОВАННЫЙ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕР, ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ, СОДЕРЖАЩИЙ ЕГО, И ЛИТИЕВАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

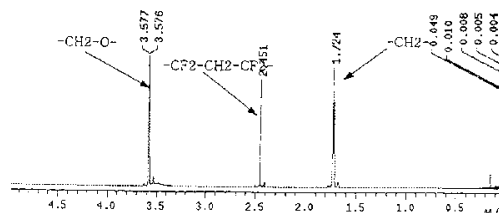
(57)
Изобретение относится к фторированному привитому сополимеру, полимерному электролиту и литиевой аккумуляторной батарее. Привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида описывается формулой I



где n находится в диапазоне от 1 до 10, m находится в диапазоне от 1 до 5, a находится в диапазоне от 3 до 25 и I находится в диапазоне от 50 до 337. Изобретение также относится к способу получения привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида

формулы I, к полимерному электролиту, содержащему указанный привитой сополимер формулы I, и к литиевой аккумуляторной батарее. Изобретение позволяет получить фторированный привитой сополимер с улучшенной проводимостью, хорошей механической прочностью и превосходной адгезией к электродам, без добавления раствора органического электролита, а также создать литиевую аккумуляторную батарею с улучшенными зарядными/разрядными характеристиками. 4 с. и 10 з.п.ф-лы, 1 табл., 5 ил.

Фиг. 1





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 218 359** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 F 259/08, 214/22,
214/24, C 08 L 27/22, C 08 K 3/10,
H 01 M 10/26**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002105381/04, 27.02.2002

(24) Effective date for property rights: 27.02.2002

(46) Date of publication: 10.12.2003

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. N.G.Lebedevoj

(72) Inventor: ChO Miung-dong (KR),
Karichkovskaja N.V. (RU), Kolosnitsyn V.S.
(RU), SEUNG Do-jang (KR)

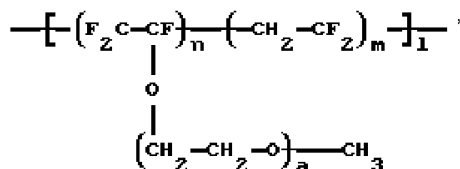
(73) Proprietor:
SAMSUNG SDI KO., LTD. (KR)

(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **FLUORINATED GRAFT COPOLYMER, POLYMERIC ELECTROLYTE CONTAINING THIS COPOLYMER, LITHIUM ACCUMULATOR BATTERY WITH THE POLYMERIC ELECTROLYTE**

(57) Abstract:

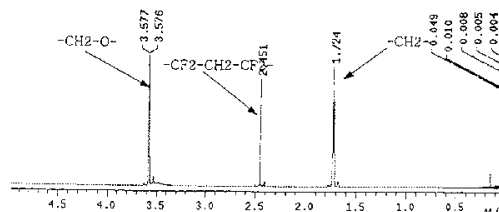
FIELD: chemical industry; production of fluorinated graft copolymer; polymeric electrolyte containing it and lithium accumulator batteries. SUBSTANCE: invention presents fluorinated graft copolymer, the polymeric electrolyte containing this copolymer, and lithium accumulator battery with the polymeric electrolyte. The graft copolymer of monomethylic ether of polyethylene glycol and copolymer trifluoroethylenechloride and vinylidene fluoride is described by formula I:



where n is within the range from 1 up to 10, m is within the range from 1 up to 5, a is within the range from 3 up to 25, I is within the range from 50 up to 337. The invention also presents a method of

production of grafting of monomethylic ether of polyethylene glycol and copolymer trifluoroethylenechloride and vinylidene fluoride of formula I and the polymeric electrolyte containing indicated graft copolymer of formula I as well as the lithium accumulator batteries. EFFECT: invention allows to produce fluorinated graft copolymer with better conductivity, good mechanical strength and an excellent adhesion to electrodes, without adding a solution of an organic electrolyte, and also to produce the lithium accumulator battery with better charging / discharging performances. 14 cl, 1 tbl, 5 dwg

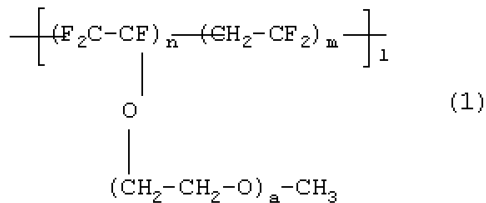
Фиг. 1



Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида и винилиденфторида, описываемый формулой 1



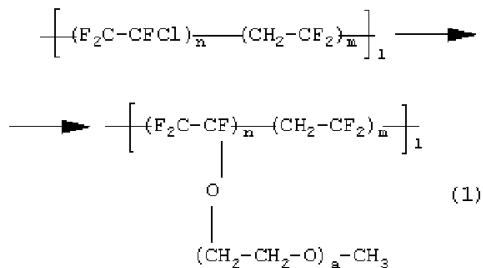
где $n = 1-10$;

$m = 1-5$;

$a = 3-25$;

$1 = 50-337$.

2. Способ получения привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида и винилиденфторида, описываемого формулой 1



где $n = 1-10$;

$m = 1-5$;

$a = 3-25$;

$1 = 50-337$,

причем способ включает (а) растворение сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида и монометилового эфира полиэтиленгликоля в органическом растворителе, причем их массовое отношение находится в диапазоне между 1:0,5 и 1:2,5 соответственно, и (б) добавление к смеси, получаемой в результате на стадии (а), основания или щелочного металла в количестве 1,05 и 1,3 моль в расчете на 1 моль монометилового эфира полиэтиленгликоля с получением продукта.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что основанием на стадии (б) является по меньшей мере одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида кальция, оксида цинка, оксида магния и триэтиламина.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что щелочным металлом на стадии (б) является по меньшей мере один, выбираемый из группы, состоящей из натрия, калия и лития.

5. Способ по п.2, отличающийся тем, что в реакционную смесь на стадии (б) дополнительно добавляют от 10 до 15 мас.ч. межфазного катализатора в расчете на 100 мас.ч. сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что межфазным катализатором предпочтительно является по меньшей мере один, выбираемый

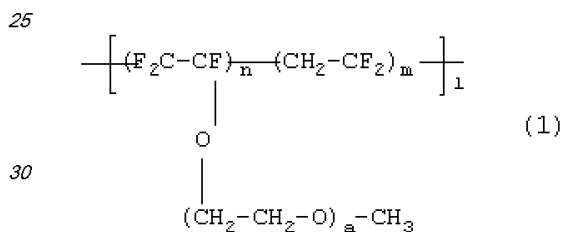
из группы, состоящей из N-децилпиридинилбромид и хлорида бензилтриэтиламмония.

7. Способ по п.2, отличающийся тем, что средневесовая молекулярная масса сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида находится в диапазоне от 10000 до 500000, а средневесовая молекулярная масса монометилового эфира полиэтиленгликоля находится в диапазоне от 100 до 2000.

8. Способ по п.2, отличающийся тем, что растворителем на стадии (а) является по меньшей мере один, выбираемый из группы, состоящей из ацетона, метилэтилкетона, тетрагидрофурана и диметилсульфоксида, а его содержание предпочтительно находится в диапазоне от 500 до 1500 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. сополимера.

9. Способ по п.2, отличающийся тем, что температура реакции на стадии (б) находится в диапазоне от 0 до 70°C.

10. Полимерный электролит, содержащий привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида и винилиденфторида, описываемый формулой 1



где $n = 1-10$;

$m = 1-5$;

$a = 3-25$;

$1 = 50-337$,

и литиевую соль, содержание которой находится в диапазоне от 5 до 30 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. привитого сополимера.

11. Полимерный электролит по п.10, отличающийся тем, что литиевой солью являются одна или несколько, выбираемых из группы, состоящей из LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

12. Полимерный электролит по п.10, отличающийся тем, что дополнительно содержит по меньшей мере один пластификатор, выбираемый из группы, состоящей из пропиленкарбоната, монометилового эфира полиэтиленгликоля, этиленкарбоната и сульфолана, а его содержание находится в диапазоне от 5 до 30 мас.ч. в расчете на 100 мас.ч. привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и сополимера трифторэтиленхлорида и винилиденфторида, описываемого формулой 1.

13. Полимерный электролит по п.10, отличающийся тем, что средневесовая молекулярная масса привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида и винилиденфторида, описываемого формулой 1, находится в диапазоне от 30000 до 600000.

14. Литиевая аккумуляторная батарея, в которой в качестве покрытия используют полимерный электролит по любому из пп.10-13.

1. Область техники.

Настоящее изобретение относится к фторированному привитому сополимеру, полимерному электролиту и литиевой аккумуляторной батарее, использующей полимерный электролит, а более конкретно, к фторированному привитому сополимеру, полимерному электролиту, содержащему фторированный привитой сополимер, в результате чего у него появляются хорошие механические свойства и превосходная адгезия к электродам, а также улучшенные характеристики ионной проводимости и без добавления какого-либо жидкого электролита, и к литиевой аккумуляторной батарее, использующей полимерный электролит.

2. Описание предшествующего уровня техники.

Полимерные электролиты для литиевых аккумуляторных батарей включают композитные полимерные электролиты, полимерные электролиты, отверждаемые электронным пучком, телеобразные полимерные электролиты, гибридные полимерные электролиты и тому подобное. Композитные полимерные электролиты могут быть получены в результате добавления к полимерным электролитам неорганических материалов, таких, как диоксид кремния или оксид алюминия, а гибридные полимерные электролиты могут быть получены в результате добавления к полимерным электролитам жидких электролитов.

Конкретно говоря, гибридные полимерные электролиты могут свести к минимуму недостатки, с которыми сталкиваются в случае

жидких электролитов, и они сделали возможным широкое использование литиевых полимерных батарей.

Однако, гибридным полимерным электролитам все еще присущи следующие проблемы. А именно: в их получение вовлекается много технологических стадий, и необходимо большое количество органического растворителя, например, ацетона. Кроме того, для вторичного использования отработанных органических растворителей дополнительно должна быть установлена отдельная система очистки. Помимо этого, на эксплуатационные характеристики батареи могут оказать значительное влияние переменные параметры способа изготовления.

Гелеобразные полимерные электролиты получают в результате смешивания полимеров и растворов органических электролитов с последующим изготовлением отливки методом полива из раствора. Полимерную матрицу пропитывают большим количеством жидких электролитов.

Для того, чтобы обеспечить желательную высокую ионную проводимость, гелеобразные полимерные электролиты должны быть пропитаны большим количеством жидких электролитов. Однако, данным полимерным электролитам все еще продолжают быть свойственны утечки жидких электролитов. Кроме этого, на характеристики батареи значительное влияние оказывает содержание раствора органического электролита, что говорит о плохой воспроизводимости.

Один пример гелеобразных полимерных электролитов описывается в выложенной публикации японского патента № 3-207752, в которой гелеобразный полимерный электролит получают в результате смешивания диметакрилата с этилгликолем и

воздействия на смесь УФ-излучения. Однако, полученный полимерный электролит отличается плохой перерабатываемостью. Кроме этого, во время изготовления батареи величина межфазной области, разделяющей каждый электрод и полимерный электролит, относительно возрастает, что таким образом увеличивает межфазное сопротивление между электродом и полимерным электролитом, затрудняя практическое использование гелеобразного полимерного электролита для аккумуляторных батарей.

Патент США № 5009970 описывает твердый полимерный электролит, содержащий полиэтиленоксид, сшитый в результате облучения электронным пучком. В то время, как твердый полимерный электролит в результате уменьшения степени кристалличности полиэтиленоксида характеризуется улучшенной ионной проводимостью, приблизительно равной 10^{-5} См/см, он не может быть с выгодой использован в сепараторах для литиевых аккумуляторных батарей.

Патент США № 5658686 описывает гелеобразный полимерный электролит, полученный с использованием полиакрилонитрила. Гелеобразный полимерный электролит получают в результате растворения полиакрилонитрила в растворе электролита с последующим уменьшением температуры для проведения гелеобразования, что улучшает ионную проводимость, превышающую 10^{-3} См/см. Однако, электрические характеристики гелеобразного полимерного электролита ухудшаются вследствие низкой механической прочности, недостаточного пропитывания раствором электролита и неравномерного распределения литиевых солей.

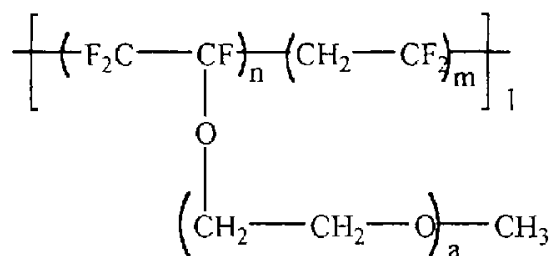
Краткое изложение изобретения

Для разрешения описанных выше проблем целями настоящего изобретения от первой до третьей являются создание нового фторированного привитого сополимера, способа его получения и полимерного электролита, полученного при использовании фторированного привитого сополимера, который отличается улучшенной проводимостью, обусловленной наличием ионов лития, хорошей механической прочностью и превосходной адгезией к электродам, без добавления раствора органического электролита.

Четвертой целью настоящего изобретения является создание литиевой аккумуляторной батареи с улучшенными зарядными/разрядными характеристиками в результате применения полимерного электролита без добавления жидкого раствора электролита, что сводит к минимуму побочные реакции между жидким раствором электролита и электродами.

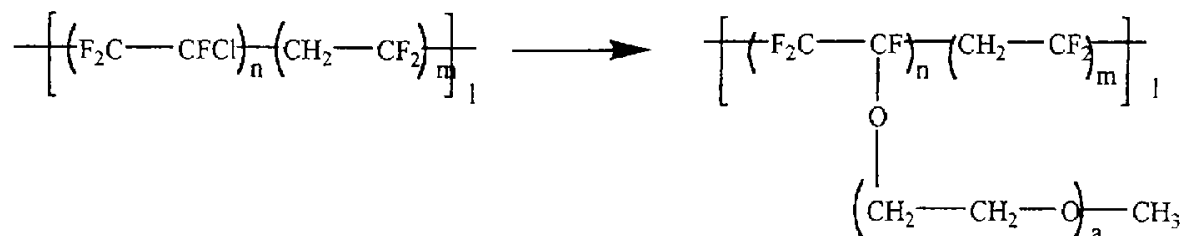
Для достижения первой цели настоящего изобретения предлагается привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида - винилиденфторида, описываемый формулой 1:

<Формула 1>



где n находится в диапазоне от 1 до 10, m находится в диапазоне от 1 до 5, a находится в диапазоне от 3 до 25, а 1 находится в диапазоне от 50 до 337.

Для достижения второй цели настоящего изобретения предлагается способ получения привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида - винилиденфторида, описываемого формулой 1:



(А)

<формула 1>

где n находится в диапазоне от 1 до 10, m находится в диапазоне от 1 до 5, a находится в диапазоне от 3 до 25, а 1 находится в диапазоне от 50 до 337, причем способ включает:

(а) растворение сополимера трифторэтиленхлорида - винилиденфторида и монометилового эфира полиэтиленгликоля в органическом растворителе; и

(б) добавление к смеси, получаемой в результате на стадии (а), основания или щелочного металла и проведение реакции для получаемого в результате продукта.

Предпочтительно основанием на стадии (б) является по меньшей мере одно, выбираемое из группы, состоящей из гидроксида натрия (NaOH), гидроксида калия (KOH), гидроксида кальция (Ca(OH)₂), оксида цинка (ZnO), оксида магния (MgO) и триэтиламина (N(C₂H₅)₃). Содержание основания составляет 1,05 - 1,3 моль в расчете на 1 моль монометилового эфира полиэтиленгликоля. Кроме того, щелочным металлом на стадии (б) предпочтительно является по меньшей мере один, выбираемый из группы, состоящей из натрия (Na), калия (K) и лития (Li), а его содержание составляет 1,05 и 1,3 моль в расчете на 1 моль

монометилового эфира полиэтиленгликоля.

Помимо этого, в реакционную смесь на стадии (b) дополнительно может быть добавлено от 10 до 15 массовых частей межфазного катализатора в расчете на 100 массовых частей сополимера трифторэтиленхлорида - винилиденфторида. В данном случае межфазным катализатором предпочтительно является, по меньшей мере, один, выбираемый из группы, состоящей из N - децилпиридинилбромида и хлорида бензилтриэтиламмония.

На стадии (a) массовое отношение сополимера трифторэтиленхлорида - винилиденфторида к монометиловому эфиру полиэтиленгликоля предпочтительно находится в диапазоне от 1:0,5 до 1:2,5.

Средневесовая молекулярная масса сополимера (A) трифторэтиленхлорида - винилиденфторида предпочтительно находится в диапазоне от 10000 до 500000, а средневесовая молекулярная масса монометилового эфира полиэтиленгликоля предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 2000.

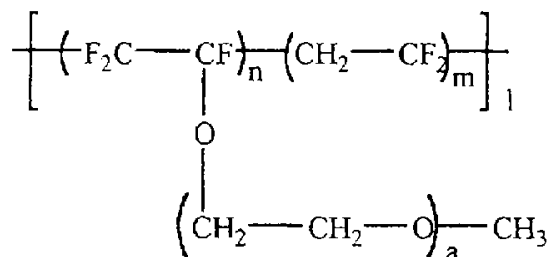
Растворителем на стадии (a) предпочтительно является, по меньшей мере, один, выбираемый из группы, состоящей из ацетона, метилэтилкетона (МЭК), тетрагидрофурана и диметилсульфоксида, а его содержание предпочтительно находится в диапазоне от 500 до 1500 массовых частей в расчете на 100 массовых частей сополимера.

На стадии (b) температура реакции стадии (b) предпочтительно находится в диапазоне от 30 до 70°C.

Для того, чтобы достичь третьей цели настоящего изобретения, предлагается полимерный электролит, содержащий привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и

сополимера трифторэтиленхлорида - винилиденфторида, описываемый формулой 1:

<Формула 1>



где n находится в диапазоне от 1 до 10, m находится в диапазоне от 1 до 5, a находится в диапазоне от 3 до 25, а 1 находится в диапазоне от 50 до 337, и литиевую соль.

Литиевой солью предпочтительно являются одна или несколько, выбираемых из группы, состоящей из LiCF₃SO₃, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ и LiN(CF₃SO₂)₂, а ее содержание предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 30 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида - винилиденфторида.

Кроме того, полимерный электролит дополнительно может содержать по меньшей мере один пластификатор, выбираемый из группы, состоящей из пропиленкарбоната, монометилового эфира полиэтиленгликоля, этиленкарбоната и сульфолана, а его содержание предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 30 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида - винилиденфторида.

Привитой сополимер монометилового эфира полиэтиленгликоля и трифторэтиленхлорида - винилиденфторида предпочтительно находится в диапазоне от 30000 до 600000.

Четвертую цель настоящего изобретения достигают при помощи литиевой аккумуляторной батареи, использующей полимерный электролит.

Краткое описание чертежей

Указанные выше цели и преимущества настоящего изобретения станут более очевидными при подробном описании предпочтительных вариантов его реализации со ссылкой на прилагаемые чертежи, в которых:

Фиг. 1 демонстрирует спектр ^1H -ЯМР сополимера трифторэтиленхлорида-винилиденфторида (ТФЭХ-ВДФ), используемого в качестве исходного соединения в примере синтеза 1;

Фиг. 2 демонстрирует спектр ^1H -ЯМР привитого сополимера монометилсвого эфира полиэтиленгликоля и ТФЭХ-ВДФ, получаемого в примере синтеза 1 настоящего изобретения;

Фиг. 3 является графическим представлением, изображающим данные термогравиметрического анализа (ТГА) и данные дифференциального термического анализа (ДТА) для моноэтилового эфира полиэтиленгликоля (300);

Фиг. 4 является графическим представлением, изображающим данные ТГА и данные ДТА для привитого сополимера монометилового эфира полиэтиленгликоля и ТФЭХ-ВДФ; и

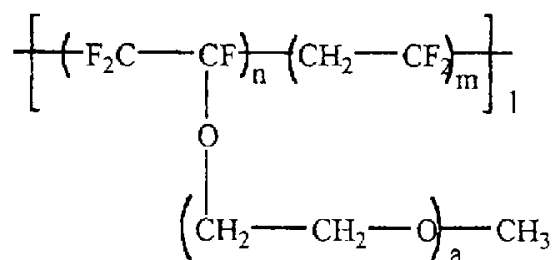
Фиг. 5 демонстрирует изменение ионной проводимости для полимерных электролитов, полученных в примерах 1-3 настоящего изобретения, в зависимости от изменения содержания LiClO_4 .

Подробное описание изобретения

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно.

Фторированный привитой сополимер, соответствующий настоящему изобретению, описывается формулой 1:

<Формула 1>



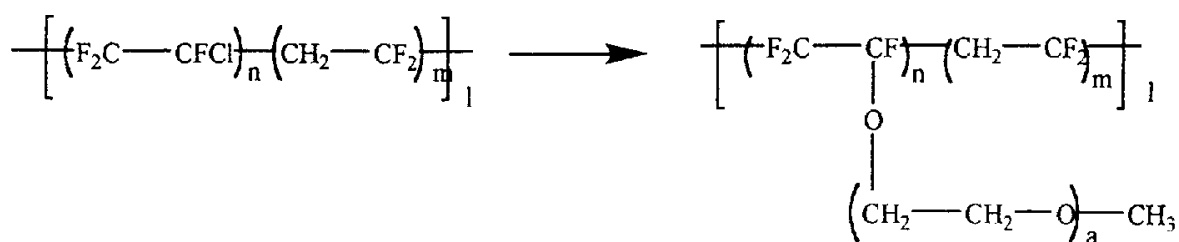
где n находится в диапазоне от 1 до 10, m находится в диапазоне от 1 до 5, a находится в диапазоне от 3 до 25, а l находится в диапазоне от 50 до 337.

Несмотря на то, что сополимер ТФЭХ-ВДФ обладает превосходными механическими и электрохимическими свойствами, круг его растворителей ограничен, что объясняется его растворимостью, и это становится причиной возникновения определенных проблем при переработке. В настоящем изобретении данные проблемы могут быть разрешены в результате прививки монометилового эфира полиэтиленгликоля на сополимер ТФЭХ-ВДФ. Как уже описывалось выше, в случае, когда монометильный эфир полиэтиленгликоля прививают на сополимер ТФЭХ - ВДФ и к полученному в результате соединению добавляют соль щелочного металла, такую, как литиевую соль, то и без добавления органического растворителя, образующего раствор электролита, достигаются высокие значения ионной проводимости в результате действия механизма прыжковой проводимости. Помимо этого, поскольку матрица основы привитого сополимера содержит группы, замещенные фтором, механические свойства сополимера могут быть обеспечены наличием фтора.

Способ получения фторированного привитого сополимера, описываемого формулой 1, далее будет описываться со ссылкой на

следующую схему реакции:

[Схема реакции 1]



(А)

<формула 1>

Сначала сополимер (А) ТФЭХ-ВДФ и монометиловый эфир полиэтиленгликоля растворяют в растворителе. В данном случае средневесовая молекулярная масса сополимера (А) ТФЭХ-ВДФ предпочтительно находится в диапазоне от 10000 до 500000, более предпочтительно в диапазоне от 60000 до 300000. Средневесовая масса монометилового эфира полиэтиленгликоля предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 2000, более предпочтительно в диапазоне от 300 до 1500. Если средневесовая молекулярная масса сополимера ТФЭХ - ВДФ будет меньше 10000, механические свойства полимерного электролита будут плохими. Если средневесовая молекулярная масса сополимера ТФЭХ - ВДФ будет больше 500000, для получения полимерного электролита потребуется большое количество растворителя. Если средневесовая молекулярная масса монометилового эфира полиэтиленгликоля окажется за пределами упомянутого выше диапазона, то будет довольно затруднительно сохранить механическую прочность полимерного электролита.

Кроме того, предпочтительное массовое отношение сополимера ТФЭХ - ВДФ к монометилowому эфиру полиэтиленгликоля находится в диапазоне от 1:0,5 до 1:2,5. Если содержание монометилового эфира полиэтиленгликоля по отношению к сополимеру будет выше содержания, определяемого приведенным выше диапазоном, физические свойства полимерного электролита будут ухудшены.

Если же содержание монометилового эфира полиэтиленгликоля по отношению к сополимеру будет ниже содержания, определяемого приведенным выше диапазоном, ионная проводимость сополимера, полученного из них, окажется низкой вследствие наличия кристаллической структуры у фторированного привитого сополимера.

После этого хлор, присутствующий в основной цепи сополимера (А), удаляют добавлением к полученной в результате смеси щелочного металла или основания, а затем на тот центр, откуда был удален хлор, призывают монометильный эфир полиэтиленгликоля. В данном случае температура реакции предпочтительно находится в диапазоне от 0 до 70°C, а мольное отношение монометилового эфира полиэтиленгликоля к щелочному металлу или основанию предпочтительно находится в диапазоне от 1:1,05 до 1:1,3, более предпочтительно равно 1:1. Если отношение монометилового эфира полиэтиленгликоля к щелочному металлу или основанию выйдет из приведенного выше диапазона, циклический срок службы ухудшится вследствие наличия непрореагировавших соединений, остающихся после завершения реакции.

Возможные для использования примеры оснований включают гидроксид натрия (NaOH), гидроксид калия (KOH), гидроксид кальция (Ca(OH)₂), оксид цинка (ZnO), оксид магния (MgO), триэтиламин (N(C₂H₅)₃) и их смеси. Возможные для использования примеры щелочных металлов включают натрий (Na), калий (K), литий (Li) и их смеси.

Поскольку в смесях реагентов водная фаза и органическая

фаза будут сосуществовать, для улучшения совместимости двух фаз, что даст возможность соответствующим реагентам в фазах вступить в реакцию друг с другом, предпочтительно помимо этого добавлять от 10 до 15 массовых частей межфазного катализатора в расчете на 100 массовых частей сополимера ТФЭХ-ВДФ. Если межфазного катализатора будет меньше 10 частей, действие межфазного переноса будет пренебрежимо мало, что уменьшит реакционную способность. Если же межфазного катализатора будет больше 15 частей, межфазный перенос произойдет заранее, в результате и это даст уменьшение реакционной способности.

Межфазный катализатор включает, по меньшей мере, один, выбираемый из группы, состоящей из N - децилпиридинилбромада и хлорида бензилтриэтиламмония.

Полученный фторированный привитой сополимер, описываемый формулой 1, имеет низкую температуру стеклования, приблизительно равную 20°C, и низкую степень кристалличности при комнатной температуре, и у него отсутствует температура плавления (Tm) согласно измерениям по методу ДСК. Фторированный привитой сополимер имеет высокую температуру разложения, равную 280°C или выше, согласно измерениям по методу ТГА.

Далее будет описываться способ получения полимерного электролита с использованием фторированного привитого сополимера, то есть, привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ - ВДФ, описываемого формулой 1 в соответствии с настоящим изобретением.

Сначала для получения композиции полимерного электролита в органическом растворителе растворяют привитой сополимер ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ, описываемый формулой 1, и литиевую соль. В данном

случае предпочтительная средневесовая молекулярная масса (M_w) привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ находится в диапазоне от 30000 до 600000, предпочтительно от 100000 до 400000. Если M_w привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ будет меньше 30000, то следствием данного дефицита станет появление недостатка, выраженного в низкой проводимости, обусловленной наличием ионов лития. Если M_w привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ будет больше 600000, избыток станет причиной появления недостатка, выраженного в пониженной растворимости сополимера в органическом растворителе, что в результате даст плохую перерабатываемость.

После этого на несущей подложке методом полива из раствора делают отливку композиции полимерного электролита, ее высушивают для удаления компонента, представляемого органическим растворителем, а пленку отслаивают от несущей подложки, получая, таким образом, чистый твердый полимерный электролит. Примеры несущих подложек включают, но не в порядке ограничения, пленку майлара, подложку из полиэтилентерефталата и подложку из стекла.

Предпочтительная толщина получаемого полимерного электролита находится в диапазоне от 10 до 30 мкм.

Примеры литиевой соли включают одну или несколько, выбираемых из группы, состоящей из LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, а ее содержание предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 20 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ. Если содержание литиевой соли будет выходить за пределы указанного выше диапазона, ионная проводимость сополимера станет

нежелательно низкой.

В качестве органического растворителя может быть использован любой растворитель, который растворяет привитой сополимер ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ и литиевую соль, и его примеры включают ацетон, метилэтилкетон (МЭК), тетрагидрофуран и диметилсульфоксид. Содержание растворителя предпочтительно находится в диапазоне от 1000 до 7000 массовых частей, более предпочтительно в диапазоне от 3000 до 5000 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ - ВДФ.

Полимерный электролит, получаемый по описанному выше способу, представляет собой чистый твердый полимерный электролит, не содержащий органического растворителя для образования раствора электролита.

В то время, как обычные твердые электролиты, не содержащие ни раствора электролита, ни органического растворителя, в общем случае отличаются достаточно высокой степенью кристалличности, такой что диссоциация и перемещение ионов лития происходят непросто, полимерный электролит, соответствующий настоящему изобретению, при комнатной температуре является безупречно аморфным, что облегчает перемещение ионов лития, и он обладает хорошими физическими свойствами, такими, как механическая прочность.

В альтернативном варианте к композиции полимерного электролита, соответствующей настоящему изобретению, дополнительно может быть добавлен, по меньшей мере, один пластификатор, выбираемый из группы, состоящей из пропиленкарбоната (ПК), монометилового эфира полиэтиленгликоля,

этиленкарбоната (ЭК) и сульфолана. Добавление пластификатора может выгодно увеличить подвижность ионов лития. Содержание пластификатора предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 30 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ.

Далее будет описан способ изготовления литиевой аккумуляторной батареи, использующей полимерный электролит, соответствующий настоящему изобретению.

Сначала обычными способами изготавливают катод и анод. На выбор активных материалов для катода особенных ограничений не накладывается, и их возможные для использования примеры включают смешанные оксиды лития, такие, как LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 или LiMn_2O_4 , и серу. В качестве активных материалов для анода могут быть использованы углерод или графит. В противном случае в качестве анода может быть использована тонкая пленка, сама изготовленная из металлического лития.

После этого на катод и/или анод наносят покрытие из композиции полимерного электролита, полученной в описанном выше способе, и его высушивают, получая, таким образом, полимерный электролит. Затем полученный полимерный электролит размещают между катодом и анодом.

Как описывалось выше, полимерный электролит получают в результате нанесения покрытия из композиции на катод и/или анод и высушивания получаемого в результате продукта. В альтернативном варианте из композиции полимерного электролита методом полива из раствора может быть получена и высушена отливка на отдельной несущей пленке, и после этого полимерный электролит от несущей пленки отслаивают. Затем полимерный

электролит, отслоенный от несущей пленки, размещают между катодом и анодом.

Как описывалось выше, получаемый в результате продукт, в котором полимерный электролит размещается между катодом и анодом, для получения электрода в сборе сматывают или собирают в стопки, помещают в корпус батареи и герметизируют, таким образом завершая сборку литиевой аккумуляторной батареи.

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на следующие примеры, не имея в виду ограничения его ими.

Пример синтеза 1.

К смеси 4 г ПЭГМЭ - 1500 ($M_w=1500$) или ПЭГМЭ-300 ($M_w=300$) и 2 г сополимера (А) ТФЭХ-ВДФ ($M_w=60000$) добавляли 100 мл ацетона с последующим добавлением 0,8 г N-ДПВ, то есть, 40 массовых частей в расчете на 100 массовых частей сополимера ТФЭХ-ВДФ, и перемешиванием до гомогенности.

После этого в реакционную смесь добавляли 7,6 г КОН и в течение приблизительно 24 часов при 40°C проводили полимеризацию.

После завершения реакции реакционную смесь, используя центрифугу, разделяли на слой с высокой вязкостью и слой ацетона, а затем слой ацетона, содержащий непрореагировавшие соединения, удаляли. После этого слой с высокой вязкостью помещали в роторный испаритель для удаления растворителя и получаемый в результате продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу, выдерживая при температуре 60°C в течение приблизительно 20 часов, получая, таким образом, в результате синтеза привитой сополимер ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ с выходом 24%. Полученный привитой

сополимер ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ обладал структурой со средневесовой молекулярной массой 20000, $m=9$, $n=1$ и $a=5$ согласно измерениям по методам ЯМР, ИК, ДСК и ТГА.

Фиг. 1 демонстрирует спектр ^1H -ЯМР сополимера ТФЭХ-ВДФ, используемого в качестве исходного соединения, а Фиг. 2 демонстрирует спектр ^1H -ЯМР привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ, который является конечным продуктом данного примера.

Обращаясь к Фиг. 1 и 2, можно видеть, что пики, принадлежащие ПЭГМЭ, определенно длиннее пиков, принадлежащих CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, чем и было подтверждено, что в результате прививки ПЭГМЭ на сополимер ТФЭХ - ВДФ был получен желательный привитой сополимер.

Фиг. 3 является графическим представлением, изображающим данные ТГА и ДТА для гомополимера ПЭГМЭ (300) как исходного соединения, а Фиг. 4 является графическим представлением, изображающим данные ТГА и ДТА для сополимера ПЭГМЭ (300) и ТФЭХ-ВДФ как конечного продукта.

Ссылкой на Фиг. 3 и 4 было подтверждено изменение термических свойств и степени прививки для сополимера ПЭГМЭ (300) и ТФЭХ-ВДФ по отношению к гомополимеру ПЭГМЭ (300).

Пример синтеза 2.

Привитой сополимер синтезировали по аналогичной методике примера синтеза 1, за исключением того, что вместо КОН использовали $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Полимеризацию проводили при 90°C в течение приблизительно 7 часов. Желательный привитой сополимер получали с выходом 18%, формируя у него структуру со средневесовой молекулярной массой 20000, $m=9$, $n=1$ и $a=5$.

Пример синтеза 3.

Для получения 10%-ного (масс.) раствора ПТФЭХ-ВДФ и 30%-ного (масс.) раствора ПЭГМЭ-1500 или ПЭГМЭ-300 в метилэтилкетоне растворяли 2 г сополимера ТФЭХ-ВДФ ($M_w=60000$) и 8 г ПЭГМЭ-1500 или ПЭГМЭ-300.

В колбу для реакционной смеси добавляли раствор ТФЭХ-ВДФ и раствор ПЭГМЭ-1500 или ПЭГМЭ-300 и туда же добавляли 0,3 г N-децилпиридинилбромида. После этого в реакционную смесь добавляли 1,5 г измельченного в порошок КОН и проводили перемешивание.

Температуру реакционной смеси выдерживали при 0°C , используя баню со льдом, и реакцию проводили в течение приблизительно 6 часов. После завершения реакции реакционную смесь разделяли на фазу геля и фазу жидкости. Фазу геля выделяли из реакционной смеси и очищали, синтезируя, таким образом, желательный привитой сополимер.

Пример синтеза 4.

В колбу для реакционной смеси добавляли 6 г сополимера ТФЭХ-ВДФ ($M_w=100000$), 12 г ПЭГМЭ-1500 или ПЭГМЭ-300 и 40 мл МЭК и туда же медленно добавляли 0,5 г частиц Na и проводили перемешивание до полного растворения. После этого реакционную смесь перемешивали в течение приблизительно 6 часов.

После завершения реакции реакционную смесь разделяли на фазу геля и фазу жидкости. Фазу геля выделяли из реакционной смеси и сушили в вакуумном сушильном шкафу, синтезируя, таким образом, желательный привитой сополимер с выходом 68%, получая структуру со средневесовой молекулярной массой 100000, $m=9$, $n=1$ и $a=34$.

Пример 1.

3 г Привитого сополимера ПЭГМЭ и ТФЭХ-ВДФ, полученного в примере синтеза 3 (в котором в качестве ПЭГМЭ использовали ПЭГМЭ-300), смешивали с 0,15 г (5 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера) LiClO_4 и 30 мл тетрагидрофурана для получения композиции полимерного электролита, из которой затем на стеклянной подложке методом полива из раствора готовили отливку, которую высушивали для получения пленки. После этого пленку отслаивали от стеклянной подложки, получая, таким образом, полимерный электролит.

Примеры 2 - 3.

Полимерные электролиты получали по аналогичной методике примера 1, за исключением того, что содержание LiClO_4 составляло 0,3 г (10 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера) и 0,6 г (20 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера).

Измеряли ионные проводимости полимерных электролитов, полученных в примерах 1-3, и полученные результаты продемонстрировали на Фиг. 5.

Обращаясь к Фиг. 5, можно видеть, что, если содержание литиевой соли будет равно 20 массовым частям в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера, как в примере 3, ионная проводимость полимерного электролита будет лучше, чем соответствующая величина, полученная для 10 массовых частей LiClO_4 [(пример 2)] или для 5 массовых частей в расчете на 100 массовых частей LiClO_4 (пример 1).

Пример 4.

Композицию полимерного электролита получали по аналогичной

методике примера 1, за исключением того, что содержание LiClO_4 составляло 0,45 г (15 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера). На стеклянной подложке из композиции полимерного электролита методом полива из раствора готовили отливку, которую высушивали при комнатной температуре. После этого получаемый в результате продукт высушивали в вакуумном сушильном шкафу, выдерживая температуру 60°C в течение приблизительно 24 часов для полного удаления растворителя, получая, таким образом, пленку. Затем пленку отслаивали от стеклянной подложки, получая, таким образом, полимерный электролит с толщиной, приблизительно равной 20 мкм.

Пример 5.

Полимерный электролит получали по аналогичной методике примера 4, за исключением того, что вместо LiClO_4 использовали LiPF_6 .

Пример 6.

Полимерный электролит получали по аналогичной методике примера 4, за исключением того, что вместо LiClO_4 использовали LiCF_3SO_3 .

Примеры 7-9.

Полимерные электролиты получали по аналогичной методике примеров 4 - 6, за исключением того, что вместо привитого сополимера, полученного в примере синтеза 3 (в котором в качестве ПЭГМЭ использовали ПЭГМЭ-300), использовали привитой сополимер, полученный в примере синтеза 3 (в котором в качестве ПЭГМЭ использовали ПЭГМЭ-1500).

Пример 10.

3 г Привитого сополимера, полученного в примере синтеза 3

(в котором в качестве ПЭГМЭ использовали ПЭГМЭ-300), смешивали с 0,45 г (15 массовых частей в расчете на 100 массовых частей привитого сополимера) LiClO_4 и 0,3 г смеси растворителей ЭК и ПК, смешанных с объемным соотношением 1:1, для получения композиции полимерного электролита, из которой затем на стеклянной подложке методом полива из раствора готовили отливку, которую высушивали для получения пленки. После этого пленку отслаивали от стеклянной подложки, получая, таким образом, полимерный электролит.

Примеры 11 - 12.

Полимерные электролиты получали по аналогичной методике примера 10, за исключением того, что вместо 0,45 г LiClO_4 использовали 0,7 г LiPF_6 и 0,74 г LiCF_3SO_3 .

Пример 13.

Полимерный электролит получали по аналогичной методике примера 10, за исключением того, что для получения привитого сополимера, как и в примере синтеза 3, использовали ПЭГМЭ - 1500.

Примеры 14 - 15.

Полимерные электролиты получали по аналогичной методике примера 13, за исключением того, что вместо 0,45 г LiClO_4 использовали 0,7 г LiPF_6 и 0,74 г LiCF_3SO_3 .

Измеряли ионные проводимости полимерных электролитов, полученных в примерах 4-15, и полученные результаты продемонстрировали в таблице 1.

Таблица 1.

	Ионная проводимость (С/см) .			
	ТФЭХ-ВДФ привитый ПЭГМЭ 300.	ТФЭХ-ВДФ привитый ПЭГМЭ 1500.	ТФЭХ-ВДФ привитый ПЭГМЭ 300 (20 масс. частей ПК) .	ТФЭХ-ВДФ привитый ПЭГМЭ 1500 (20 масс. частей ПК) .
LiClO_4	$1,5 \times 10^{-4}$ (пример 4) .	$0,8 \times 10^{-4}$ (пример 7) .	$1,7 \times 10^{-4}$ (пример 10) .	$1,3 \times 10^{-4}$ (пример 13) .
LiPF_6	$1,3 \times 10^{-4}$ (пример 5) .	$0,8 \times 10^{-4}$ (пример 8) .	$1,5 \times 10^{-4}$ (пример 11) .	$1,2 \times 10^{-4}$ (пример 14) .
LiCF_3SO_3	$1,2 \times 10^{-4}$ (пример 6) .	$0,9 \times 10^{-4}$ (пример 9) .	$1,5 \times 10^{-4}$ (пример 12) .	$1,2 \times 10^{-4}$ (пример 15) .

Результаты таблицы 1 подтверждают, что добавление ЭК/ПК увеличивает ионную проводимость полимерного электролита по сравнению со случаем, в котором растворитель ЭК/ПК не добавляют.

После этого измеряли механические свойства полимерных электролитов, полученных в примерах 1-15.

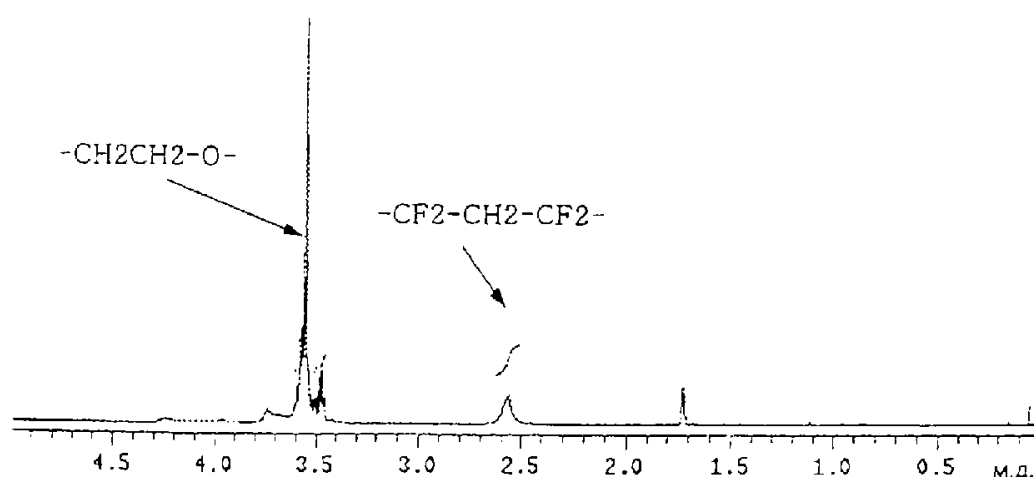
Результаты исследования показали, что механические свойства полимерных электролитов, полученных в примерах 1-15, были хорошими. В частности, было подтверждено, что механические свойства полимерных электролитов, полученных в примерах 1-15, оставались хорошими даже и при высоких температурах, приблизительно равных 85°C.

Полимерные электролиты, соответствующие настоящему изобретению, обладают хорошими ионной проводимостью и механическими свойствами, в особенности хорошими механическими свойствами при высоких температурах, равных 100°C или выше, что объясняется введением в них фторированного привитого сополимера, описываемого формулой 1, и литиевой соли, без

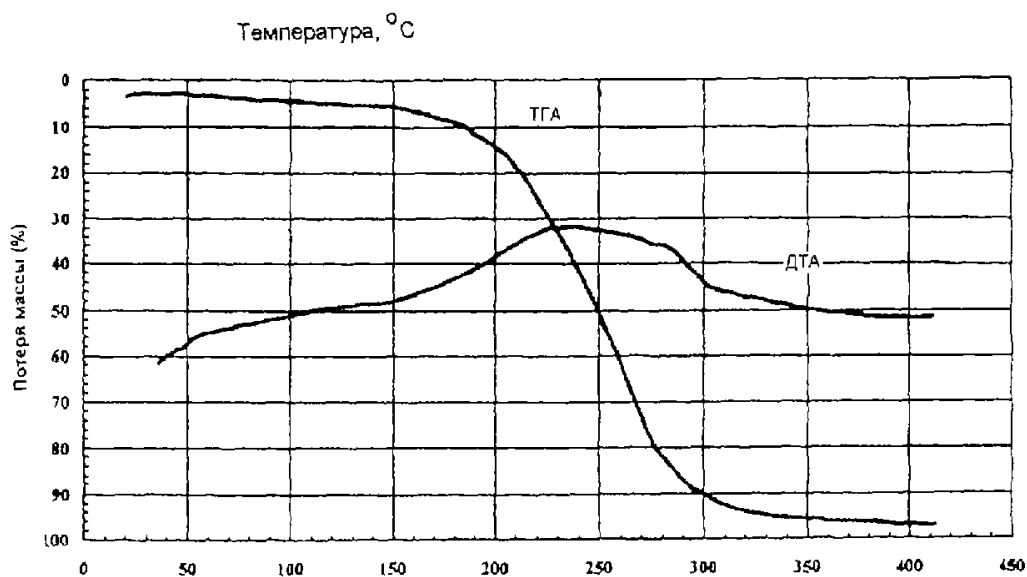
добавления какого-либо органического растворителя, образующего раствор электролита. Кроме этого, полимерные электролиты, соответствующие настоящему изобретению, имеют очень стабильные зарядные и разрядные характеристики во время проведения зарядки и разрядки, и они обладают превосходной адгезией к электродам, что уменьшает межфазное сопротивление между электродами и полимерным электролитом и облегчает формуемость. Кроме этого, при использовании полимерных электролитов могут быть изготовлены литиевые аккумуляторные батареи с хорошими характеристиками цикла зарядка/разрядка.

Не смотря на то, что данное изобретение было конкретно продемонстрировано и описано со ссылкой на его предпочтительные варианты использования, специалистам в данной области будет очевидно, что в настоящем изобретении без отклонения от сущности и объема изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения, могут быть сделаны различные изменения в форме и деталях.

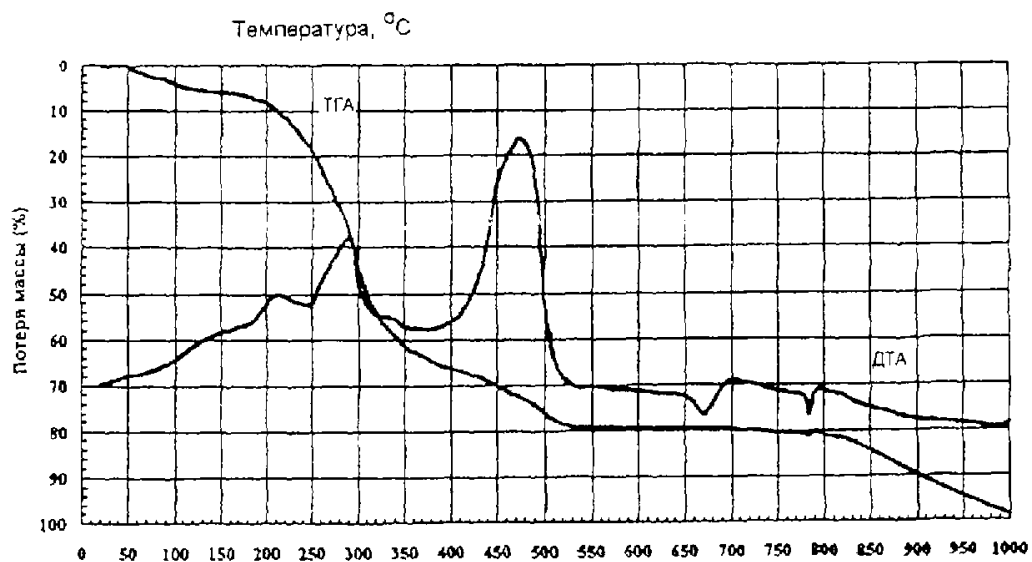
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

